

メゾスコピック光応答ラボ (Mesoscopic Optical Response Lab.)

研究項目：メゾスコピックスケール分子集合系の光応答の研究
研究期間：平成9年度～13年度

1. 研究の背景

日本では有機EL素子が製品化され、北欧では有機太陽電池の実用化に向けた研究開発が進められるなど、近年では機能性有機材料がエレクトロニクス分野で積極的に用いられるようになってきている。

当所でも、1980年代後半から「分子エレクトロニクスの研究（特別研究）」や「バイオ素子の研究開発（指定研究）」などを通して、人工的に合成された色素分子を対象とした操作技術およびその物性の研究が行われてきた。そして、これらの研究テーマを通して、色素分子の会合体形成制御とそれに伴う光学的特性の変化に関する多くの知見が蓄積された。それらの中から、色素の会合体形成による光吸収スペクトル変化が光電変換特性へもたらす効果や、色素分子と電極金属との表面プラズモンを介した相互作用といった点に着目し、発展したのが本研究テーマである。

2. 研究の経過と現状

ここでは図1に示すメロシアニン色素誘導体を主要なモデル物質とし、これをLB法に薄膜化したものを実

験の対象に用いて研究を進めている。メロシアニン色素分子およびLB法を採用している理由は、分子の置換基や成膜条件を変えることによって、薄膜中での会合状態を系統的に制御できるという利点があるからである。

図1の光吸収スペクトルは、会合体形成制御の実例である。溶液中のモノマー状態では同じスペクトルを示す分子が、LB膜にすることによってスペクトルに大きな違いが現れる。この図で、実線は色素が膜中でモノマーのアモルファス状態で存在しているもの、点線は一次元的な会合体を形成しているもの、破線は二次元的な大きな会合体を形成しているものに対応する。大きな会合体を形成するに従って吸収ピークがレッドシフトかつ先鋭化するのは、この分子がJ会合体を形成したことに対応している。こうした分子集合状態の違いによる薄膜の光学特性の変化は、例えばCD-Rの光記録などで用いられている。

メロシアニン色素は光電効果を示すので、その薄膜に金属電極を形成すると光電変換素子として機能する。ところが、このように作製された素子の光電流作用スペクトルを測定すると、会合体形成の有無に関わりなくいずれも図1の実線と同じようなモノマーによる寄与しか観測されず、J会合体による寄与がほとんど現れないということが明らかとなった。すなわち、典型的なJ会合体を形成した場合には、吸収スペクトルと光電流スペクトルの間に大きな違いが生じることになるのである。

この現象を明らかにするために図2に示す測定系で実験を行ったところ、色素がJ会合体を形成すると、励起状態のエネルギー移動を生じ易くなり、金属の表面プラズモンを励起するという形で失活してしまうということがわかった。すなわち、図2の系においてJ会合体LB膜を光励起してやると、Al金属薄膜から、指向性を持ったp偏光の光放射が観測される。これは、J会合体の励起エネルギーによって金属に表面プラズモ

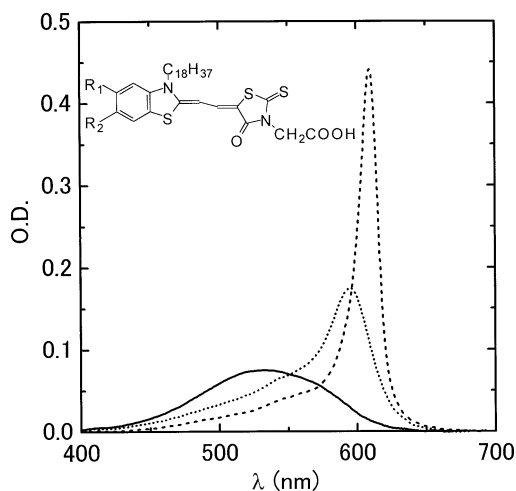


図1 メロシアニン色素とそのLB膜の光吸収スペクトル変化

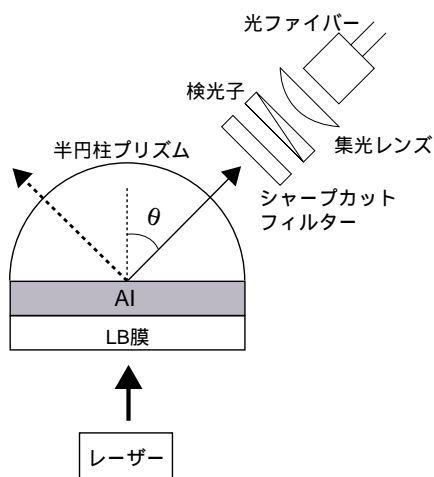


図2 表面プラズモンによる発光の測定系

ンが励起されたことに起因するものであり、その発光スペクトルの測定結果から、表面プラズモンの励起過程が色素の蛍光放射の過程よりもずっと高速な現象であることも明らかとなった。

無機半導体系とは異なり、色素分子系では外部と光のやり取りを行う過程でいったん励起子の状態を経る必要がある。植物の光合成アンテナ色素系ではこうした励起子のエネルギー移動が有効に活用されているが、人工系では電極のような電子密度の高い物質が存在するため、副反応が生じて効率の低下をもたらすことになってしまう。このように、色素と金属電極の界面では、エネルギー移動による励起状態の失活が生じるため、EL素子や太陽電池の開発にあたってその制御が重要な課題であることが明らかになった。こうした問題を回避するための手段として、現在は主に次のような二つの方法に取り組んでいる。

これまでの成果から、吸収スペクトルにレッドシフトが生じる会合体の場合に上述の影響を受け易く、特にJ会合体を形成した場合に最も失活しやすいことが判っている。一方、色素会合体には、スペクトルにブルーシフトをもたらすものも存在し、吸収ピークの大きなブルーシフトと先鋭化をもたらすH会合体がその典型として知られている。しかしながら、H会合体に関してはこれまであまり研究が行われていないため、我々はこのH会合体に着目してその特性を調べており、光電変換特性において、J会合体とはかなり異なった性質を示すことが判っている。

また、色素薄膜を単独で用いるのではなく、電極金属との間に直接的な相互作用を避けるための緩衝層を設ける方法についても検討している。例えば、C60のように構造対称性が高く適度な導電性を有する分子の薄膜を、J会合体薄膜と電極との間に設けることでJ会合体による光電変換への寄与が大きく改善され、光電流が増大することが判っている。実際、有機EL素子や有機太陽電池では多層の複合構造にすることによる高効率化が図られており、そこにはここで示しているようなメカニズムも関与しているものと考えられる。

3. 今後の展開

最近の機能性有機分子材料に関する研究は、光に関連した出口を指向したものが多くなっており、有機EL素子や有機太陽電池の高性能化もその一つである。こうした分野と密接に関連した本研究テーマは、新法人においては、光技術領域の重点研究課題である「インター・ヒューマン光材料デバイス技術」の中の「有機マクロ半導体技術」および「グリーンフォトンクス技術」の一部分へと引き継がれ、新たな展開をする予定である。

当該研究担当者等

ラボ構成員(総数3名)

職員(2名) 齊藤和裕(超分子部)、榊原陽一(材料科学部)

職員以外(1名) 若松 孝(茨城高専)

*ラボリーダ